

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/038511 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G03G 9/087**(DE) **BAYER, Michael** [DE/DE]; Kirschenweg 22, 86672 Thierhaupten (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011372

(74) **Anwalt: PACZKOWSKI, Marcus**; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2003 (14.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CN, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(30) Angaben zur Priorität:
102 49 059.7 22. Oktober 2002 (22.10.2002) DE**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOHNER, Gerd** [DE/DE]; Adolf-von-Baeyer-Strasse 26, 86368 Gersthofen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF WAX-BASED COMPOUNDS IN TONERS AND CORRESPONDING TONERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WACHSE ENTHALTENDEN KOMBINATIONEN IN FOTOTONERN UND TONER

(57) Abstract: The invention relates to the use of amide erucic compounds and one or several waxes in toners and toners containing said compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombinationen aus Erucaamid und einem oder mehreren Wachsen in Fototonern sowie Fototoner, die derartige Kombinationen enthalten.

WO 2004/038511 A1

VERWENDUNG VON WACHSE ENTHALTENDEN KOMBINATIONEN IN FOTOTONERN UND TONER

Beschreibung

Verwendung von Wachse enthaltenden Kombinationen in Fototonern

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Wachse enthaltenden Kombinationen in Fototonern sowie Fototoner, die derartige Kombinationen enthalten.

Üblicherweise werden in modernen Kopierverfahren sogenannte Fototoner eingesetzt, die aus Harzen, Pigmenten, Ladungssteuermitteln und Wachsen sowie gegebenenfalls Fliesshilfsmittel bestehen. Die pulverförmigen Fototoner bilden beim Kopiervorgang die zu kopierende Vorlage üblicherweise zunächst auf einer Übertragungswalze ab, werden von dort auf das Kopierpapier transferiert und anschließend thermisch fixiert.

Die im Toner als Rezepturkomponente enthaltenen Wachse begünstigen als Trenn- und anti-offset-Mittel die Ablösung des Fototoners von der Fixierwalze, wirken als Haftvermittler bei der Übertragung auf das Papier und tragen bei der Herstellung des Toners als Dispergierhilfe zur homogenen Verteilung der Pigmente bei.

Der Bedarf nach immer schneller arbeitenden Kopierern verlangt entsprechend flink ansprechende Toner Systeme und stellt hohe Anforderungen an die Einzelkomponenten der Tonerrezeptur.

Als Wachskomponenten in Fototonern werden bisher überwiegend Kohlenwasserstoff-Wachse wie Polyethylen- oder Polypropylenwachse eingesetzt. Diese Wachse werden den Anforderungen, die moderne schnell laufende Kopiermaschinen stellen, nicht in allen Aspekten gerecht. Insbesondere besteht Bedarf nach Wachskomponenten mit verbesserter anti-offset-Wirkung, verbesserter Wirkung bezüglich der Haftung des Drucks auf dem Papier sowie weiter optimierten pigmentdispergierenden Eigenschaften.

JP-A-1 142 560 beschreibt die Verwendung von Erucasäureamid in Flüssigtonern. Erucaamid ist aufgrund seiner geringen Härte nur bedingt für den Einsatz in Tonern geeignet.

Bisher mangelt es dem Stand der Technik aber auch an Produkten mit ausreichenden Trenneigenschaften in Tonerharzen, ohne zugleich die optischen Eigenschaften des Harzes zu beeinträchtigen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Wachse enthaltende Kombination zur Verfügung zu stellen, die die vorgenannten Nachteile vermeidet und sich ausgezeichnet in Fototonern verwenden lässt.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Kombination aus Erucaamid und einem oder mehreren Wachs(en) in Fototonern.

Bevorzugt wird das Wachs aus der Gruppe der natürlichen oder der teilsynthetischen Wachse ausgewählt.

Bevorzugt weist das Wachs eine Nadelpenetrationszahl von maximal 10 mm^{-1} auf.

Bevorzugt weist das Wachs einen Schmelzpunkt von 50 bis 160°C auf.

Die Erfindung betrifft ebenfalls Fototoner, enthaltend eine Kombination aus Erucaamid und einem oder mehreren Wachsen.

Bevorzugt wird hierbei das Wachs aus der Gruppe der natürlichen oder der teilsynthetischen Wachse ausgewählt.

Bevorzugt weist das Wachs eine Nadelpenetrationszahl von maximal 10 mm^{-1} auf.

Bevorzugt weist das Wachs einen Schmelzpunkt von 50 bis 160°C auf.

Der Begriff „Wachs“ wird hier entsprechend einer Definition der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft als Sammelbezeichnung für eine Reihe natürlicher oder künstlich (teil- oder vollsynthetisch) gewonnener Stoffe verstanden, die folgende Eigenschaften aufweisen (Fette Seifen Anstrichmittel 76, Seite 135, 1974):

bei 20°C knetbar,
fest bis brüchig hart,
grob- bis feinkristallin,
durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig,
oberhalb 40°C ohne Zersetzung schmelzend,
schon wenig oberhalb des Schmelzpunkts verhältnismäßig niedrigviskos,
stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit,
unter leichtem Druck polierbar.

Als natürliche Wachse kommen beispielsweise Pflanzenwachse wie Carnauba- oder Candellilawachs oder Wachse tierischer Herkunft wie z.B. Schellackwachs in Frage. Geeignete teilsynthetische Wachse sind beispielsweise gebleichte, gegebenenfalls chemisch z.B. durch Veresterung und/oder durch partielle Verseifung modifizierte Montanwachse. Entsprechende Produkte sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A 28, Weinheim 1996 in Kapitel 2.2, 2.3 und 3.1-3.5 beschrieben.

Weiterhin können polare oder unpolare vollsynthetische Wachse, z.B. Polyolefinwachse eingesetzt werden. Unpolare Polyolefinwachse können durch thermischen Abbau verzweigter oder unverzweigter Polyolefin-Kunststoffe oder durch direkte Polymerisation von Olefinen hergestellt werden. Als Polymerisationsverfahren kommen beispielsweise radikalische Verfahren in Frage, wobei die Olefine, in der Regel Ethylen, bei hohen Drucken und Temperaturen zu mehr oder minder verzweigten Wachsen umgesetzt werden; daneben Verfahren, bei denen Ethylen und/oder höhere 1-Olefine mit Hilfe metallorganischer Katalysatoren, beispielsweise Ziegler-Natta oder Metallocenkatalysatoren zu unverzweigten oder verzweigten Wachsen polymerisiert werden. Entsprechende Methoden zur Herstellung von Olefin-Homo- und Copolymerwachsen sind

beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A 28, Weinheim 1996 in Kapitel 6.1.1./6.1.2. (Hochdruckpolymerisation), Kap. 6.1.2. (Ziegler-Natta-Polymerisation, Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren) sowie Kap. 6.1.4. (thermischer Abbau) beschrieben.

Polare Polyolefinwachse entstehen durch entsprechende Modifizierung von unpolaren Wachsen, z.B. durch Oxidation mit Luft oder durch Aufpfropfung polarer Olefinmonomere, beispielsweise α,β -ungesättigter Carbonsäuren und/oder deren Derivaten, etwa Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid. Ferner können polare Polyolefinwachse durch Copolymerisation von Ethylen mit polaren Comonomeren, beispielsweise Vinylacetat oder Acrylsäure hergestellt werden; weiterhin durch oxidativen Abbau von höhermolekularen, nicht wachsartigen Ethylen-Homo- und Copolymeren. Entsprechende Beispiele finden sich etwa in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A 28, Weinheim 1996, Kap. 6.1.5.

Bevorzugt wird die Verwendung einer Kombination aus Erucaamid und der aus der natürlichen oder teilsynthetischen Gruppe ausgewählten Wachse.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Wachse weisen Nadelpenetrationszahlen von maximal 10 mm^{-1} , bevorzugt von maximal 5 mm^{-1} auf, ferner Tropfpunkte von 50 bis 160°C , bevorzugt von 60 bis 120°C , besonders bevorzugt von 70 bis 90°C .

Fototoner enthalten als Basiskomponente in der Regel Harze auf Basis von Polyestern oder Styrol-Acrylat-Copolymeren. Als Ladungssteuermittel, die die Übertragung des Toners von der Fotowalze auf die Papierunterlage unterstützen, werden z.B. quaternäre Ammoniumsalze für eine positive Ladung und beispielsweise Aluminium-Azo-Komplexe für eine negative Aufladung des Tonerpulvers verwendet. Zur Unterstützung der Rieselfähigkeit können dem Tonerpulver geringe Mengen hochdisperser Kieselsäuren zugegeben werden.

Je nach gewünschter Farbe werden den Tonern bereits in der thermoplastischen Mischung geeignete Schwarz- oder Farbpigmente zugegeben.

Beispiele

Die im folgenden angeführten Nadelpenetrationszahlen wurden nach DIN 51579, die Tropfpunkte nach DIN 51801/2 bestimmt.

Beispiele 1 bis 3:

90 Gew.-Teile eines Styrol-Acrylat Harzes (Typ CPR 100, Hersteller Fa. Mitsui; Glasstemperatur 60°C; MFR/140°C 5 g/10 min) wurden mit 4 Gew.-Teilen eines Schwarzpigments (Russ mittlerer Teilchengröße von 2 µm; Hersteller: Fa. Timcal), 1 Gew.-Teil eines Ladungssteuermittels (@Copy Charge N4S, Hersteller: Clariant GmbH) und 4 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäß eingesetzten Erucaamid-Wachs-Kombination aus Tab. 1 in einem Knetter homogen vermischt. Diese Mischung wurde nun zu einem Tonerpulver der mittleren Teilchengröße 12 µm (100 % < 20 µm) zerkleinert. Dem Tonerpulver wurden nun noch 0,5 Gew.-Teile eines Silika-basierten Fliessmittels (Typ HDK, Hersteller: Wacker) zugesetzt. 5 g dieser nun rieselfähigen Mischung wurden mit 95 g Eisenpulver vermischt und in den Vorratsbehälter eines Kopierers gefüllt.

Mit Hilfe der im Kopierer befindlichen photomagnetischen Walze wurde nun in einer Fläche von 20x100 mm Tonerpulver auf ein Papier aufgebracht. Dieses Bild wurde dann mit einer Walzenanordnung, bestehend aus einer starren heizbaren Walze und einer elastischen kalten Walze, bei 160°C und einer Durchlaufgeschwindigkeit von 150 mm/s fixiert. Anschließend wurde ein weiteres weißes Blatt durch die heiße Walzenpaarung geführt und auf Tonerrückstände untersucht. Am weißen Blatt waren keine "ghost pictures" zu erkennen.

Tabelle 1: Verwendete Erucaamid-Kombinationen

Beispiel	Wachs	Gew.-Verhältnis Erucaamid:Wachs
1	®Licowax E (Clariant GmbH) (NPZ ca. 1, Tropfpunkt ca. 82°C)	10:1
2	®Licowax F (Clariant GmbH) (NPZ ca. 1, Tropfpunkt ca. 79°C)	10:1
3	Carnaubawachs (NPZ ca. 1, Tropfpunkt 83°C)	10:1

Patentansprüche:

1. Verwendung einer Kombination aus Erucaamid und einem oder mehreren Wachs(en) in Fototonern.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Wachs aus der Gruppe der natürlichen oder der teilsynthetischen Wachse ausgewählt wird.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Wachs eine Nadelpenetrationszahl von maximal 10 mm^{-1} aufweist.
4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Wachs einen Schmelzpunkt von 50 bis 160°C aufweist.
5. Fototoner, enthaltend eine Kombination aus Erucaamid und einem oder mehreren Wachs(en).
6. Fototoner nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Wachs aus der Gruppe der natürlichen oder der teilsynthetischen Wachse ausgewählt wird.
7. Fototoner nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Wachs eine Nadelpenetrationszahl von maximal 10 mm^{-1} aufweist.
8. Fototoner nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Wachs einen Schmelzpunkt von 50 bis 160°C aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G03G9/087 G03G9/097

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G03G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/055050 A1 (DAIMON KATSUMI ET AL) 9 May 2002 (2002-05-09) page 5, paragraph 75 -page 6, paragraph 76 ---	1-8
X	EP 0 992 858 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 12 April 2000 (2000-04-12) page 4, paragraph 33 - paragraph 39 ---	1-8
A	US 6 156 473 A (PROCTOR LEO G ET AL) 5 December 2000 (2000-12-05) column 5, line 5 - line 38 ---	1-8
A	US 5 439 773 A (MATSUI IZURU ET AL) 8 August 1995 (1995-08-08) column 4, line 15 - line 16 ---	1-8
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2004

Date of mailing of the international search report

26/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vogt, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11372

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 080 519 A (SHOJI TAKESHI ET AL) 27 June 2000 (2000-06-27) column 9, line 45 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11372

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2002055050	A1	09-05-2002	JP	2002072534 A	12-03-2002
			JP	2002108018 A	10-04-2002
EP 0992858	A	12-04-2000	JP	2000181141 A	30-06-2000
			EP	0992858 A2	12-04-2000
			US	6190816 B1	20-02-2001
US 6156473	A	05-12-2000	NONE		
US 5439773	A	08-08-1995	JP	6175393 A	24-06-1994
US 6080519	A	27-06-2000	JP	3241003 B2	25-12-2001
			JP	2000081721 A	21-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11372

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G03G9/087 G03G9/097

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G03G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/055050 A1 (DAIMON KATSUMI ET AL) 9. Mai 2002 (2002-05-09) Seite 5, Absatz 75 -Seite 6, Absatz 76 ----	1-8
X	EP 0 992 858 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 12. April 2000 (2000-04-12) Seite 4, Absatz 33 - Absatz 39 ----	1-8
A	US 6 156 473 A (PROCTOR LEO G ET AL) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 5, Zeile 5 - Zeile 38 ----	1-8
A	US 5 439 773 A (MATSUI IZURU ET AL) 8. August 1995 (1995-08-08) Spalte 4, Zeile 15 - Zeile 16 ----- -/--	1-8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vogt, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 080 519 A (SHOJI TAKESHI ET AL) 27. Juni 2000 (2000-06-27) Spalte 9, Zeile 45 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/11372

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002055050	A1	09-05-2002	JP	2002072534 A	12-03-2002
			JP	2002108018 A	10-04-2002
EP 0992858	A	12-04-2000	JP	2000181141 A	30-06-2000
			EP	0992858 A2	12-04-2000
			US	6190816 B1	20-02-2001
US 6156473	A	05-12-2000	KEINE		
US 5439773	A	08-08-1995	JP	6175393 A	24-06-1994
US 6080519	A	27-06-2000	JP	3241003 B2	25-12-2001
			JP	2000081721 A	21-03-2000